



Yutaka SHIBAHASHI, et al. Q78201  
METHOD FOR ALTERNATELY  
EXPRESSING....  
Filing Date: October 28, 2003  
Mark Boland 202-293-7060

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 0 月 3 0 日

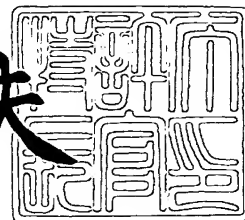
出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 1 5 5 3 2  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 2 - 3 1 5 5 3 2 ]

出 願 人  
Applicant(s): パイロットインキ株式会社

2 0 0 3 年 1 0 月 2 2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 6 0 7 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 P20021030C

【提出日】 平成14年10月30日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 A63H 33/22

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市昭和区緑町 3 丁目 1 7 番地 パイロット  
インキ株式会社内

【氏名】 柴橋 裕

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市昭和区緑町 3 丁目 1 7 番地 パイロット  
インキ株式会社内

【氏名】 安田 満行

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県春日市春日公園 1 丁目 2 9 番地

【氏名】 入江 正浩

【特許出願人】

【識別番号】 000111890

【氏名又は名称】 パイロットインキ株式会社

【代表者】 中筋 憲一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 067232

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 玩具要素における色彩記憶性光変色機能の互变的発現方法、及び互变的色彩記憶性光変色性玩具

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 紫外線又は紫外線を含む太陽光の照射により発色して発色状態を維持し、可視光の照射により消色して、消色状態に変位する光変色層を設けた玩具要素に対して、紫外線吸収剤及び／又は、少なくとも紫外線を遮蔽する光遮蔽性顔料を含み、太陽光の紫外線をカットし、可視光の照射により前記発色状態にある光変色層を消色させ、消色状態に変位させて維持する色彩変換手段を接触乃至非接触状態に配置して、発色状態と消色状態を互变的に記憶保持させる機能を発現させることを特徴とする、玩具要素における色彩記憶性光変色機能の互变的発現方法。

【請求項 2】 光変色層はジアリールエテン系フォトクロミック化合物を含んでなる請求項 1 記載の玩具要素における色彩記憶性光変色機能の互变的発現方法。

【請求項 3】 ジアリールエテン系フォトクロミック化合物を含み、紫外線又は紫外線を含む太陽光の照射により発色して、発色状態を維持し、可視光の照射により、消色して消色状態に変位する光変色層を設けた玩具要素と、紫外線吸収剤及び／又は、少なくとも紫外線を遮蔽する光遮蔽性顔料を含み、太陽光の紫外線をカットし、可視光の照射により前記発色状態にあるフォトクロミック化合物を消色させ、消色状態に変位させて維持する色彩変換手段とを備えてなり、前記色彩変換手段を前記光変色層に接触乃至非接触状態に配置して、発色状態と消色状態を互变的に記憶保持させる機能を発現させる互变的色彩記憶性光変色性玩具。

【請求項 4】 ジアリールエテン系フォトクロミック化合物は、マイクロカプセルに内包されてなる請求項 3 記載の互变的色彩記憶性光変色性玩具。

【請求項 5】 光変色層は、少なくともジアリールエテン系フォトクロミック化合物とバインダー樹脂を含む、印刷乃至塗布層、印像又は筆記像のいずれかである請求項 3 又は 4 記載の互变的色彩記憶性光変色性玩具。

【請求項 6】 光変色層は、ジアリールエテン系フォトクロミック化合物を熱可塑性プラスチックに一体的にブレンドした成形体である請求項 3 又は 4 記載の互变的色彩記憶性光変色性玩具。

【請求項 7】 色彩変換手段は、紫外線吸収剤及び／又は、少なくとも紫外線を遮蔽する光遮蔽性顔料を透明プラスチックに一体的にブレンドしたシート状成形体である請求項 3 記載の互变的色彩記憶性光変色性玩具。

【請求項 8】 シート状成形体には、内部に型抜き像が配設されてなる請求項 7 記載の互变的色彩記憶性光変色性玩具。

【請求項 9】 色彩変換手段は、紫外線吸収剤及び／又は、少なくとも紫外線を遮蔽する光遮蔽性顔料がバインダー樹脂に溶解又は分散状態に固着された、印刷乃至塗布層、印像又は筆記像のいずれかである、請求項 3 記載の互变的色彩記憶性光変色玩具。

【請求項 10】 印刷乃至塗布層、印像又は筆記像のいずれかは、玩具要素の光変色層上に直接的に配設されてなる請求項 9 記載の互变的色彩記憶性光変色性玩具。

【請求項 11】 印刷乃至塗布層、印像又は筆記像のいずれかは、透明プラスチックシート上に配設されてなる請求項 9 記載の互变的色彩記憶性光変色性玩具。

【請求項 12】 色彩変換手段は、紫外線吸収剤及び／又は、少なくとも紫外線を遮蔽する光遮蔽性顔料を溶解又は分散させたペースト状の形態である請求項 3 記載の互变的色彩記憶性光変色性玩具。

【請求項 13】 紫外線照射具により照射される紫外線により、発色状態に変位させる、請求項 3 記載の互变的色彩記憶性光変色性玩具。

【請求項 14】 光変色層には、汎用の染料、又は顔料を併存させてなる請求項 3 記載の互变的色彩記憶性光変色性玩具。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、玩具要素における色彩記憶性光変色機能の互变的発現方法、及び互

变的色彩記憶性光変色性玩具に関する。

### 【0002】

#### 【従来の技術】

従来より、色変化する玩具として、熱変色性材料を利用した熱変色性玩具、及び光変色性材料を利用した光変色性玩具が知られている。

前記熱変色性玩具としては、熱又は冷熱手段（例えば、ヘアドライヤー、風呂の浴温、冷水等）の適用により色変化する、人形玩具や風呂用玩具等が商品化されている。

一方、光変色性玩具は、前記した熱又は冷熱手段を要さず、太陽光の照射により色変化する光変色性材料を利用したものであり、幼児等にあっても、手軽に安心して変色遊びに供することができる利点があり、幾つかの提案（特開昭58-141172号、特開平4-24040号、実開昭60-171498号、実開昭63-169199号、実開平6-57398号公報等）が開示されている。

### 【0003】

#### 【発明が解決しようとする課題】

ところで、前記従来の光変色性玩具に関する提案は、太陽光の照射により変色し、太陽光の当たらない場所に放置すると、自然に可逆的に元の色に戻るタイプの光変色性材料を利用したものであり、色変化の互变的記憶性を有しておらず、玩具性、及び玩具としての応用展開の多様性を満足させていない。

前記した状況に鑑み、本発明者らは鋭意検討を加え、光メモリー（色彩記憶性光変色性）に必要とされる熱不可逆性をもつフォトクロミック化合物の玩具要素に対する適用性を検討する過程において、発色状態と消色状態を互变的に記憶保持させる、玩具性の簡易な方法を見出し、本発明を完成するに至った。

本発明は、前記方法を具現化させるために、更に検討を加え、特定のフォトクロミック化合物を光変色材料として適用すると共に、特定の色彩変換手段を特定位置に配置して、前記フォトクロミック化合物の特性を玩具用途として効果的に発現させ、発色状態と消色状態を互变的に記憶保持させる機能を発現させ、玩具性及び玩具としての応用展開の多様性を満たす、新規な玩具要素における色彩記憶性光変色機能の互变的発現方法及び互变的色彩記憶性光変色性玩具を提供しよ

うとするものである。

#### 【0004】

##### 【課題を解決するための手段】

第1の発明は、紫外線又は紫外線を含む太陽光の照射により発色して発色状態を維持し、可視光の照射により消色して、消色状態に変位する光変色層を設けた玩具要素に対して、紫外線吸収剤及び／又は、少なくとも紫外線を遮蔽する光遮蔽性顔料を含み、太陽光の紫外線をカットし、可視光の照射により前記発色状態にある光変色層を消色させ、消色状態に変位させて維持する色彩変換手段を接触乃至非接触状態に配置して、発色状態と消色状態を互变的に記憶保持させる機能を発現させることを特徴とする、玩具要素における色彩記憶性光変色機能の互变的発現方法を要件とする。

更には、前記光変色層はジアリールエテン系フォトクロミック化合物を含んでなることを要件とする。

第2の発明は、ジアリールエテン系フォトクロミック化合物を含み、紫外線又は紫外線を含む太陽光の照射により発色して、発色状態を維持し、可視光の照射により、消色して消色状態に変位する光変色層を設けた玩具要素と、紫外線吸収剤及び／又は、少なくとも紫外線を遮蔽する光遮蔽性顔料を含み、太陽光の紫外線をカットし、可視光の照射により前記発色状態にあるフォトクロミック化合物を消色させ、消色状態に変位させて維持する色彩変換手段とを備えてなり、前記色彩変換手段を前記光変色層に接触乃至非接触状態に配置して、発色状態と消色状態を互变的に記憶保持させる機能を発現させる互变的色彩記憶性光変色性玩具を要件とする。

#### 【0005】

前記第1及び第2の発明において、ジアリールエテン系フォトクロミック化合物は、マイクロカプセルに内包されてなること、光変色層は、少なくともジアリールエテン系フォトクロミック化合物とバインダー樹脂を含む、印刷乃至塗布層、印像又は筆記像のいずれかであること、光変色層は、ジアリールエテン系フォトクロミック化合物を熱可塑性プラスチックに一体的にブレンドした成形体であること、色彩変換手段は、紫外線吸収剤及び／又は、少なくとも紫外線を遮蔽す

る光遮蔽性顔料を透明プラスチックに一体的にブレンドしたシート状成形体であること、シート状成形体には、内部に型抜き像が配設されてなること、色彩変換手段は、紫外線吸収剤及び／又は、少なくとも紫外線を遮蔽する光遮蔽性顔料がバインダー樹脂に溶解又は分散状態に固着された、印刷乃至塗布層、印像又は筆記像のいずれかであること、印刷乃至塗布層、印像又は筆記像のいずれかは、玩具要素の光変色層上に直接的に配設されてなること、印刷乃至塗布層、印像又は筆記像のいずれかは、透明プラスチックシート上に配設されてなること、色彩変換手段は、紫外線吸収剤及び／又は、少なくとも紫外線を遮蔽する光遮蔽性顔料を溶解又は分散させたペースト状の形態であること、紫外線照射具により照射される紫外線（図7参照）によって発色状態に変位すること、光変色層には、汎用の染料、又は顔料を併存させてなること、等を要件とするものである。

#### 【0006】

前記における光変色層は、光メモリー性（色彩記憶性光変色性）を有するフォトリソミック化合物を含有するものであれば有効である。

前記フォトリソミック化合物としては、フルギド系化合物、ジアリールエテン系化合物等を適用できる。

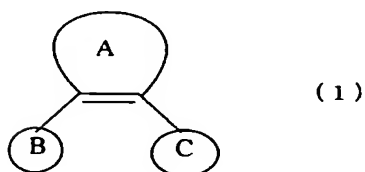
フルギド系化合物としては、ジメチルアミノインドリルフルギド、フリルフルギド、チエニルフルギド等を例示できる。

前記ジアリールエテン系化合物は、熱不可逆性、繰返し耐久性、長波長域感受性、高感度性等を顕著に向上させた光変色材料であり、玩具用として特に効果的であり、以下に例示する。

#### 【0007】

ジアリールエテン系フォトリソミック化合物の基本骨格としては一般式（1）で示される化合物が挙げられる。

#### 【化1】

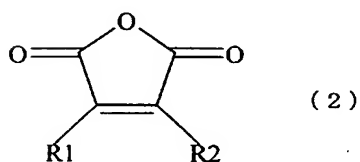


(式中、環Aは炭化水素環又は複素環を示し、環B及び環Cは置換または非置換のいずれかのベンゼン環、チオフエン環、フラン環、ベンゾチオフエン環、インドール環、ピロール環、セレンオフエン環等のアリール基から選ばれ、環Bと環Cは同一或いは異なる構造であってもよい。また、環A、環B、環Cは置換基の一部に側鎖としてポリマーが結合していてもよい。)

## 【0008】

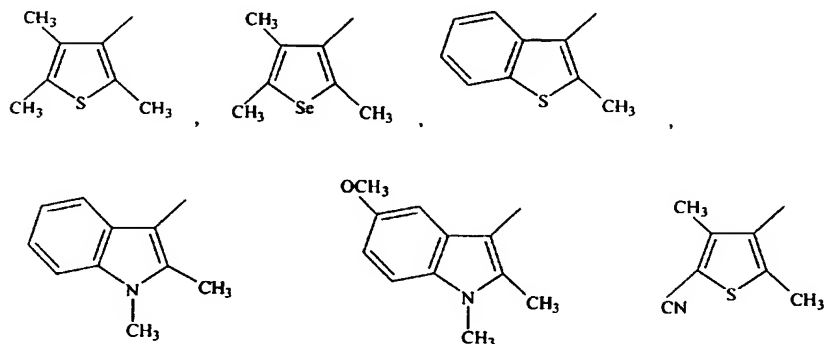
前記一般式(1)で示される化合物を具体的に例示すると、

## 【化2】



(式中、R1は、

## 【化3】

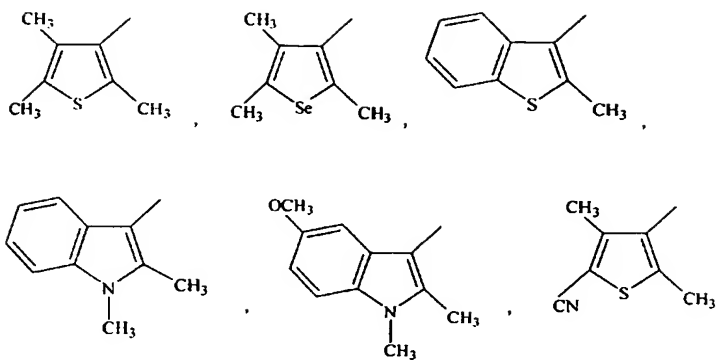


を示し、

R2は、



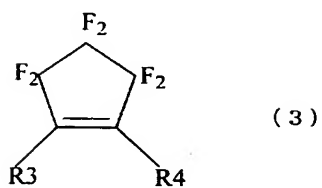
【化 4】



を示す。

【0009】

【化 5】

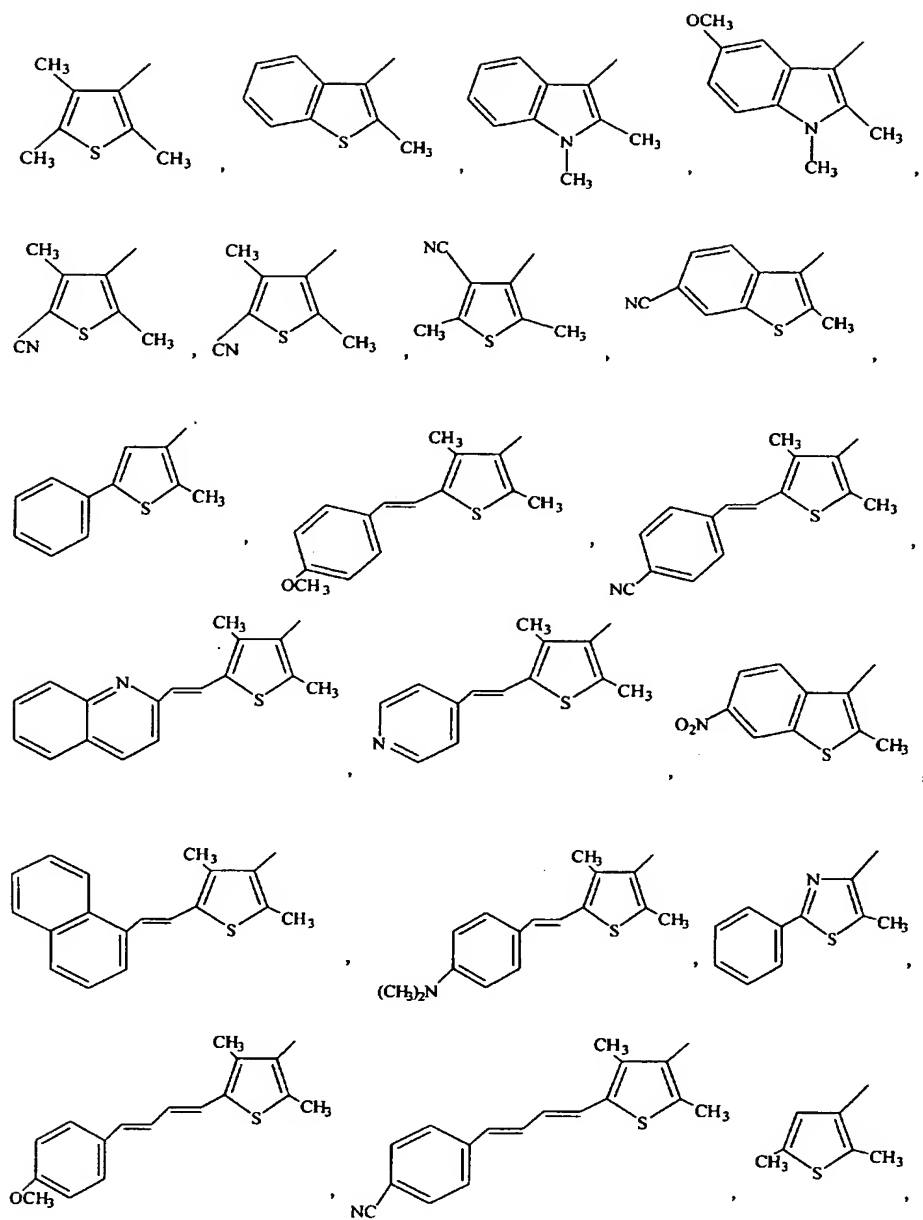


(式中、R 3 は、

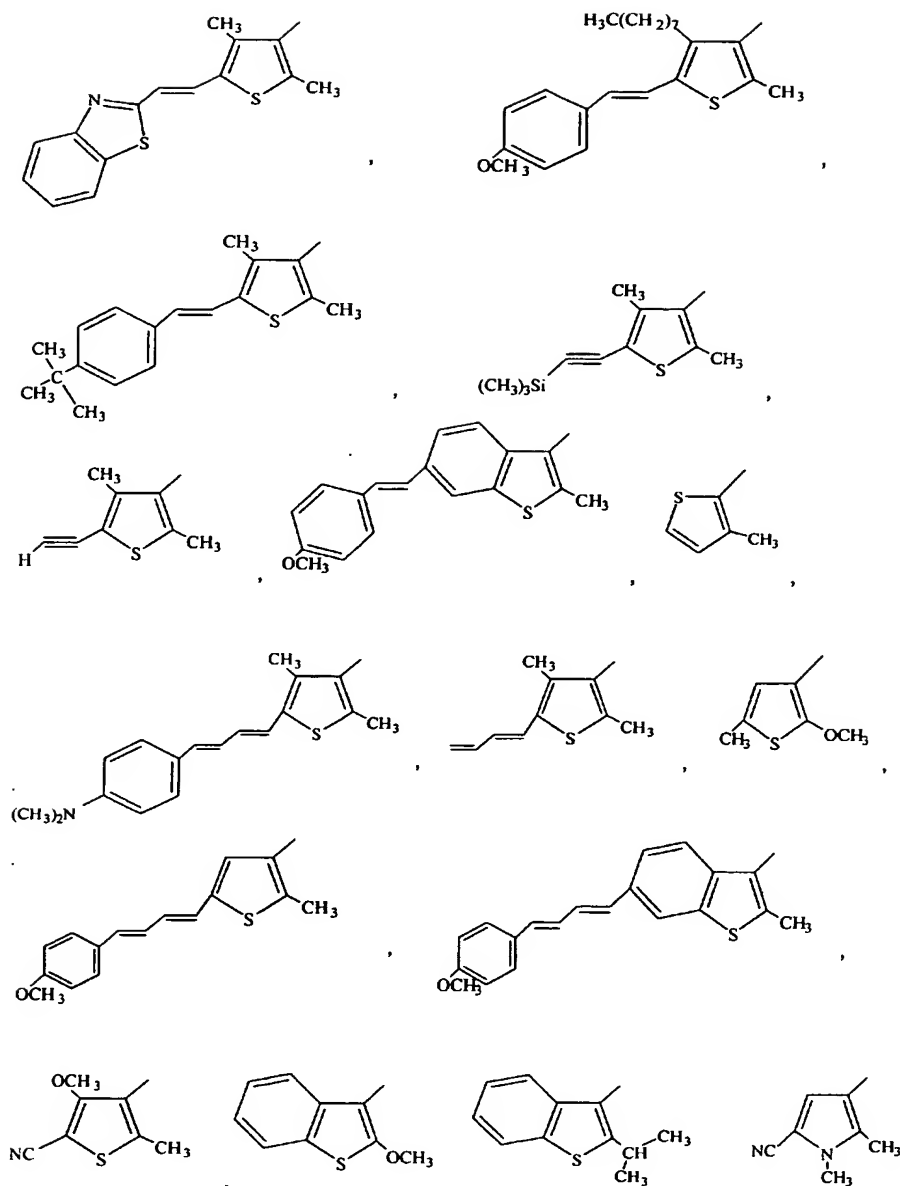




## 【化 8】



## 【化9】



を示す。

## 【0010】

前記一般式(2)又は(3)で示される化合物を更に詳しく説明すると、マレイン酸無水物系化合物としては、

3, 4-ビス(1, 2-ジメチル-3-インドリル)フラン-2, 5-ジオン

3, 4-ジ(2-メチル-3-ベンゾチオフェン)フラン-2, 5-ジオン等

があげられる。

シクロペンテン系化合物としては、

1- (1, 2-ジメチルインドリル) -2- (2-シアノ-3, 5-ジメチル-4-チエニル) -3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテン、

1- (1, 2-ジメチル-3-インドリル) -2- (3-シアノ-2, 5-ジメチル-4-チエニル) -3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテン、

1- (1, 2, -ジメチル-3-インドリル) -2- (2-メチル-3-ベンゾチエニル) -3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテン、

1, 2-ビス (5- (4-メトキシフェニル) -2, 4-ジメチル-3-チエニル) -3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテン、

1, 2-ビス (5- (2- (4-メトキシフェニル) -1-エテニル) -2, 4-ジメチル-3-チエニル) -3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテン、

1, 2-ビス (5- (2- (4-シアノフェニル) -1-エテニル) -2, 4-ジメチル-3-チエニル) -3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテン、

1, 2-ビス (2, 4-ジメチル-5- (2- (2-キノリル) -1-エテニル) -3-チエニル) -3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテン、

1, 2-ビス (2, 4-ジメチル-5- (2- (4-ピリジル) -1-エテニル) -3-チエニル) -3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテン、

1, 2-ビス (2, 4-ジメチル-5- (2- (1-ナフチル) -1-エテニル) -3-チエニル) -3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテン、

1, 2-ビス (5- (2- (4-メトキシフェニル) -1-エテニル) -2-メチル-4-オクチル-3-チエニル) -3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテン、

1, 2-ビス (5- (2- (4- t-ブチルフェニル) -1-エテニル) -2, 4-ジメチル-3-チエニル) -3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテン、

1, 2-ビス (2, 4-ジメチル-5- (2- (2-ベンゾチアジル) -1-エテニル) -3-チエニル) -3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテン、

1- (6- (2- (4-メトキシフェニル) -1-エテニル) -2-メチル-3-ベンゾチエニル) -2- (5- (4- (4-ジメチルアミノフェニル) -1, 3-ブタジエニル) -2, 4-ジメチル-3-チエニル) -3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテン、

1- (6- (4- (4-メトキシフェニル) -1, 3-ブタジエニル) -2-メチル-3-ベンゾチエニル) -2- (5- (4- (4-メトキシフェニル) -1, 3-ブタジエニル) -2, 4-ジメチル-3-チエニル) -3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテン、

1, 2-ビス (6- (4- (4-メトキシフェニル) -1, 3-ブタジエニル) -2-メチル-3-ベンゾチエニル) -3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテン、

1, 2-ビス (6- (2- (4-メトキシフェニル) -1-エテニル) -2-メチル-3-ベンゾチエニル) -3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテン、

1- (6- (2- (4-ジメチルアミノフェニル) -1-エテニル) -2-メチル-3-ベンゾチエニル) -2- (5- (2- (4-シアノフェニル) -1-エテニル) -2, 4-ジメチル-3-チエニル) -3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテン、

1- (6- (2- (4-メトキシフェニル) -1-エテニル) -2-メチル-3-ベンゾチエニル) -2- (5- (2- (4-シアノフェニル) -1-エテニル) -2, 4-ジメチル-3-チエニル) -3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテン、

1- (6- (2- (4-メトキシフェニル) -1-エテニル) -2-メチル-

3-ベンゾチエニル)-2-(5-(2-(4-メトキシフェニル)-1-エテニル)-2, 4-ジメチル-3-チエニル)-3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテン、

1-(6-(4-(4-メトキシフェニル)-1, 3-ブタジエニル)-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-2-(5-(2-(4-メトキシフェニル)-1-エテニル)-2, 4-ジメチル-3-チエニル)-3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテン、

1-(6-(2-(4-メトキシフェニル)-1-エテニル)-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-2-(2, 4-ジメチル-(5-(4-(4-メトキシフェニル)-1, 3-ブタジエニル))-3-チエニル)-3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテン、

1-(1, 2-ジメチル-3-インドリル)-2-(2-シアノ-3-メトキシ-5-メチルチエニル)-3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテン

1, 2-ビス(2-メチル-5-フェニル-3-チエニル)-3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテン、

1, 2-ビス(2, 4-ジメチル-5-フェニル-3-チエニル)-3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテン、

1, 2-ビス(5-メチル-2-フェニル-4-チアゾイル)-3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテン、

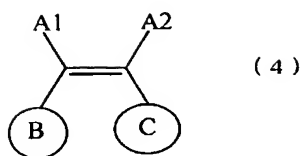
1, 2-ビス(2-メチルベンゾチオフェン-3-イル)-3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテン等があげられる。

#### 【0011】

更に、別のジアリールエテン系フォトクロミック化合物の基本骨格としては一般式(4)で示される化合物が挙げられる。



## 【化 10】

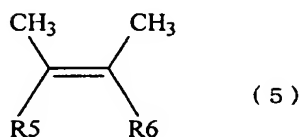


(式中、A 1 及び A 2 は置換或いは非置換のアルキル基、脂肪酸又は脂肪酸エステル基、シアノ基から選ばれ、環 B 及び環 C は、置換または非置換のいずれかのベンゼン環、チオフェン環、フラン環、ベンゾチオフェン環、インドール環、ピロール環、セレンフェン環、チアゾール環等からなるアリール基から選ばれ、A 1 と A 2、及び、環 B と環 C は同一或いは異なる構造であってもよい。また、環 B、環 C は置換基の一部に側鎖としてポリマーが結合していてもよい。)

## 【0012】

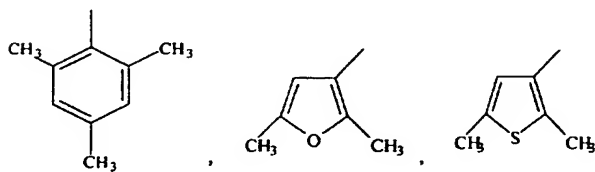
前記一般式 (4) で示される化合物を具体的に例示すると、

## 【化 11】



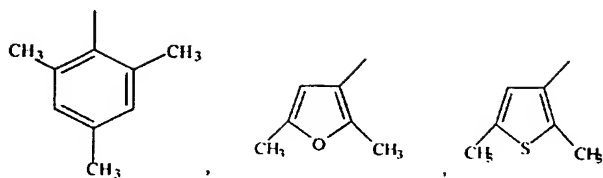
(式中、R 5 は、

## 【化 12】



(R 6 は、

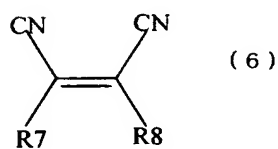
## 【化13】



を示す。)

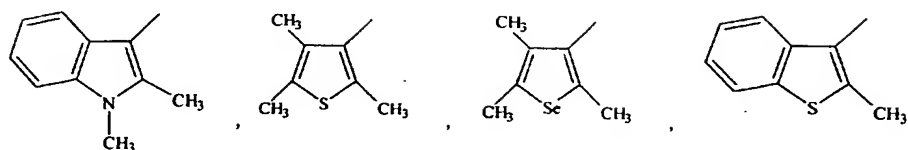
## 【0013】

## 【化14】



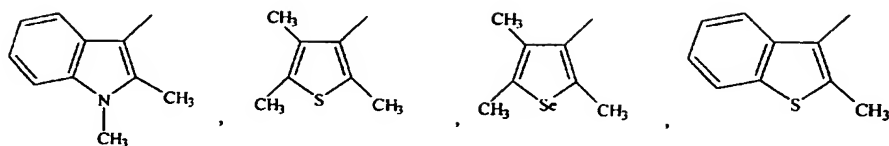
(式中、R7は、

## 【化15】



(R8は、

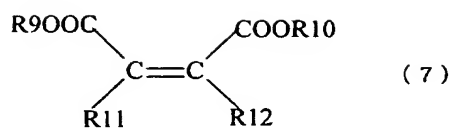
## 【化16】



を示す。)

## 【0014】

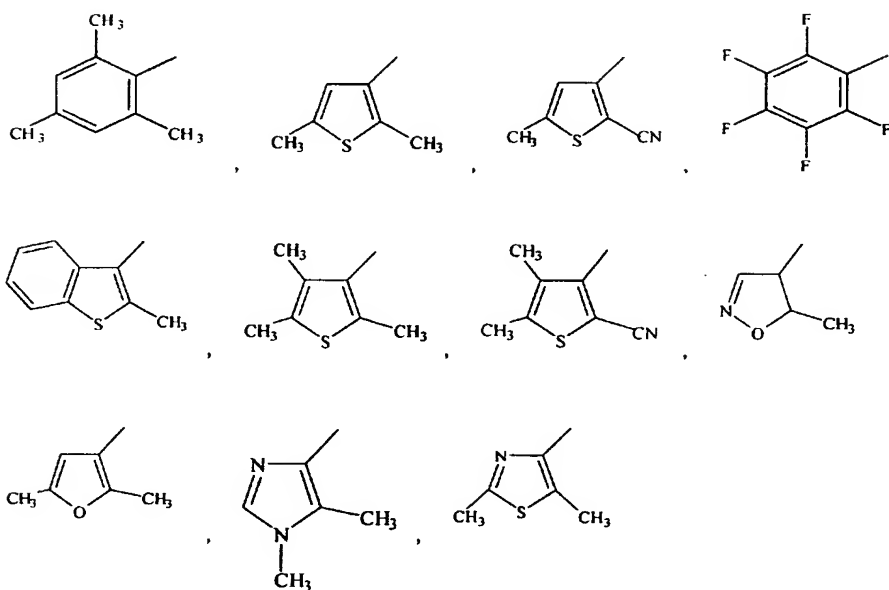
## 【化 17】



(式中、R 9 はメチル基又はエチル基を示し、R 10 はメチル基又はエチル基を示し、

R 11 は、

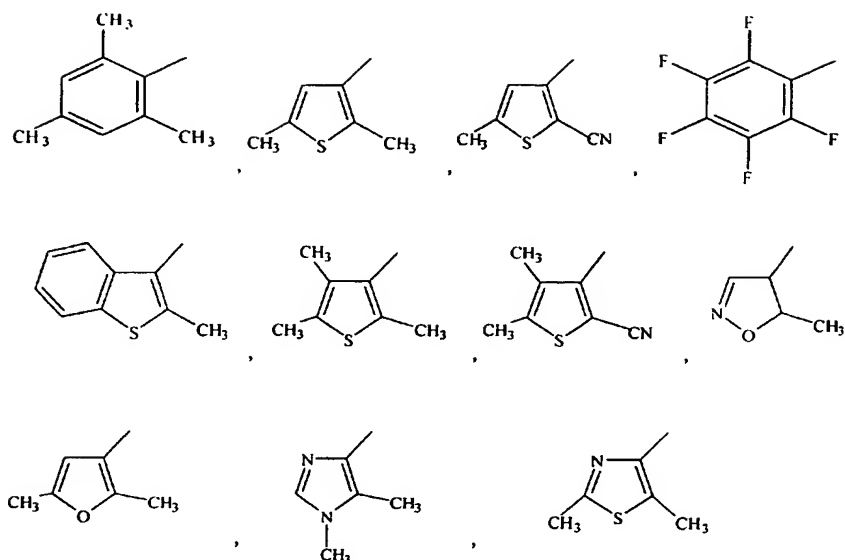
## 【化 18】



を示し、

R 12 は、

## 【化19】



を示す。)

## 【0015】

前記一般式(3)乃至(5)で示される化合物を更に詳しく説明すると、

2-ブテン系化合物としては、2,3-ジメシチルブテン、2,3-ビス(2,3,5-トリメチル-4-チエニル)-2-ブテン等があげられる。

マレイン酸系化合物としては、2,3-ジ(2-メチルベンゾチエニル)-マレイン酸ジメチル等があげられる。

ジシアノエチレン系化合物としては、1,2-ビス(2,3,5-トリメチル-4-チエニル)-1,2-ジシアノエチレン、1,2-ビス(2-メチル-3-ベンゾチエニル)-1,2-ジシアノエチレン等があげられる。

## 【0016】

前記ジアリールエテン系フォトクロミック化合物は、そのままの染料形態、前記化合物を含有する樹脂粉粒体、或いは前記化合物をマイクロカプセル中に媒体と共に内包させた、マイクロカプセル形態の顔料として実用に供することができ、従来より汎用のバインダー樹脂、例えば、各種合成樹脂エマルジョン、水溶性乃至油溶性の合成樹脂、その他糊剤等から選ばれる固着剤を含むビヒクル中に配合して、印刷インキ、塗料、スタンプ用インキ或いは筆記具用インキを調製でき

る。尚、前記マイクロカプセル形態の顔料は、従来より公知の界面重合法、*in Situ* 重合法、液中界面重合法、スプレードライイング法等の適宜の方法により得ることができ、粒子径  $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $1 \sim 30 \mu\text{m}$  程度のものが、分散性、持久性、加工性の面で有効である。

#### 【0017】

光変色層は、基体表面に形成した、前記印刷インキや塗料による印刷乃至塗布層（像を含む）、スタンプ用インキによる印像、或いは筆記具用インキによる筆記像を例示できる。

#### 【0018】

又、光変色層は、前記した染料、樹脂粉粒体、或いはマイクロカプセル形態の顔料を熱可塑性樹脂中に一体的にブレンドして成形したシート状、フィラメント状、或いは、任意形象の成形体となして、その表面層を光変色層となしたのもでもよい。

#### 【0019】

前記印刷乃至塗布層、印像、或いは筆記像にあつては、前記層の厚みは、 $3 \mu\text{m} \sim 400 \mu\text{m}$  の範囲、好ましくは、 $5 \mu\text{m} \sim 300 \mu\text{m}$  が実用的である。

#### 【0020】

前記ジアリールエテン系フォトクロミック化合物は、光変色層中に  $0.005 \sim 20$  重量%、好ましくは、 $0.01 \sim 10$  重量% の範囲の含有量が実用的であり、玩具性を満たす。

$0.005$  重量% 未満では、低発色濃度であり、光変色による視覚効果を満たさない。一方、 $20$  重量% 以上となしても、含有量に相応する発色濃度効果が得られない。

光変色層中には、汎用の染料、又は顔料を併存させて、発色時と消色時の色彩を多彩に変化させ、視覚効果を更に高めることができる。

#### 【0021】

前記における玩具要素の基体は、形象玩具、例えば、人形、動物、植物、乗物、建物等のそれ自体が玩具形象を有するもの、及び前記形象玩具の付属物（例えば、帽子、かつら、つけ毛、靴、カバン、眼鏡、衣類、傘、造花、鉢等）、人形

用アクセサリ（王冠、ティアラ、ネックレス、指輪、ブレスレット、ブローチ、イヤリング等）、ゲーム的要素（ジグソーパズル等）、粘土、ゲル状物等の塑性乃至流動体、色変化の特性を利用した教習或いはマジック的要素等を挙げることができる。

#### 【0022】

前記基体には光変色層を設けて玩具要素が構成され、紫外線照射具による紫外線照射、或いは紫外線を含む太陽光の照射により発色させ、発色状態を維持させることができる。

#### 【0023】

色彩変換手段は、紫外線吸収剤及び／又は、少なくとも紫外線を遮蔽する光遮蔽性顔料を含み、太陽光の紫外線をカットして、可視光の照射により前記発色状態にあるフォトクロミック化合物を消色させ、消色状態に変位させて維持させるための手段であり、従来より汎用の紫外線吸収剤、光遮蔽性顔料を適用でき、熱可塑性プラスチックに一体的にブレンドして成形した、シート状、フィラメント状、その他任意形象の成形体等を例示できる。更には、紫外線吸収剤及び／又は光遮蔽性顔料をバインダー樹脂に溶解又は分散状態に支持体に固着させた、印刷乃至塗布層（像を含む）、印像又は筆記像等を挙げることができ、具体的には、透明乃至半透明性の、シートや任意形象の造形体を支持体とするもの、更には、玩具要素の光変色層上に直接的に配設されたものであってもよい。

尚、前記したシートや薄肉状の成形体にあつては、文字、図柄、模様等の像を内部に型抜きし、発色像と消色像との対比による視覚効果を高めることができる。

更には、色彩変換手段として、紫外線吸収剤及び／又は、光遮蔽性顔料を配合したペースト状乃至ジェル等の塑性乃至流動体形態のものであってもよい。

前記において、熱可塑性プラスチックに一体的に紫外線吸収剤を配合する系にあつては、前記プラスチックの重量に対して、0.001重量%以上、好ましくは、0.01重量%以上の紫外線吸収剤を配合することによって、効果的な紫外線のカット効果の役目を果たす。又、バインダー樹脂を含むビヒクル中に紫外線吸収剤を溶解又は分散させたインキにより、固着像を形成させる系にあつては、

バインダー樹脂に対して、0.05重量%以上、好ましくは、0.1重量%以上の紫外線吸収剤を配合することによって、効果的な紫外線のカット効果の役目を果たす。

一方、光遮蔽性顔料を配合する系にあっては、前記熱可塑性プラスチック或いはバインダー樹脂に対して、0.1～40重量%、好ましくは1～30重量%の割合に配合して分散状態に固着させることにより、所期の紫外線カット効果を効果的に果たす。

#### 【0024】

前記紫外線吸収剤としては、

2, 4-ヒドロキシベンゾフェノン

2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン

2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン

2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン

2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸

2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン

ビス-(2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルフェニル)-メタン

2-[2'-ヒドロキシ-3'-5'-ジ-*t*-アミルフェニル]-ベンゾフェノン

2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン〔商品名：シーソーブ  
103、シプロ化成(株)製〕

2-ヒドロキシ-4-オクタデシルオキシベンゾフェノン

2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン

2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシベンゾフェノン

2-[2'-ヒドロキシ-3'-5'-ジ-*t*-アミルフェニル]-ベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤。

#### 【0025】

サリチル酸フェニル

サリチル酸パラ-*t*-ブチルフェニル

サリチル酸パラオクチルフェニル

2-4-ジ-*t*-ブチルフェニル-4-ヒドロキシベンゾエート

1-ヒドロキシベンゾエート

1-ヒドロキシ-3-*t*-ブチル-ベンゾエート

1-ヒドロキシ-3-*t*-オクチルベンゾエート

レゾルシノールモノベンゾエート等のサリチル酸系紫外線吸収剤。

### 【0026】

エチル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート

2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート

2-エチルヘキシル-2-シアノ-3-フェニルシンナート等のシアノアクリレート系紫外線吸収剤。

### 【0027】

2-[5-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル]-ベンゾトリアゾール〔商品名: チヌビン-PS、チバガイギー社製〕

2-[5-メチル-2-ヒドロキシフェニル]-ベンゾトリアゾール

2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)フェニル]-2Hベンゾトリアゾール

2-[3, 5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル]-ベンゾトリアゾール

2-[3-*t*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル]-5-クロロベンゾトリアゾール

2-[3, 5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル]-5-クロロベンゾトリアゾール

2-[3, 5-ジ-*t*-アミル-2-ヒドロキシフェニル]-ベンゾトリアゾール〔商品名: チヌビン328、チバガイギー社製〕

メチル-3-[3-*t*-ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート-ポリエチレングリコール分子量300〔商品名: チヌビン1130、チバガイギー社製〕

2-[3-ドデシル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル]ベンゾトリアゾール



メチル-3-[3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート-ポリエチレングリコール分子量 300

2-[3-t-ブチル-5-プロピルオクチレート-2-ヒドロキシフェニル]-5-クロロベンゾトリアゾール

2-[2-ヒドロキシフェニル-3,5-ジ-(1,1'-ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール

2-[2-ヒドロキシ-5-t-オクチルフェニル]-2H-ベンゾトリアゾール

2-[3-t-ブチル-5-オクチルオキシカルボニルエチル-2-ヒドロキシフェニル]-ベンゾトリアゾール〔商品名:チヌビン384、チバガイギー社製〕

2-[2-ヒドロキシ-5-テトラオクチルフェニル]-ベンゾトリアゾール  
2-[2-ヒドロキシ-4-オクトオキシフェニル]-ベンゾトリアゾール  
2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3''4''5''6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル]-ベンゾトリアゾール

2-(2-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)-ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤。

#### 【0028】

エタンジアミド-N-(2-エトキシフェニル)-N'-(4-イソドデシルフェニル)

2,2,4,4-テトラメチル-20-( $\beta$ -ラウリル-オキシカルボニル)-エチル-7-オキサ-3,20-ジアゾジスピロ(5,1,11,2)ヘンエイコ酸-21-オン等の蓚酸アニリド系紫外線吸収剤等が挙げられる。

#### 【0029】

光遮蔽性顔料としては、粒子径が5~400 $\mu$ mの金属光沢顔料、或いは、粒子径が1 $\mu$ m以下の透明二酸化チタン、透明酸化鉄、透明酸化セリウム、透明酸化亜鉛等を例示でき、一種又は二種以上を適用できる。

前記金属光沢顔料としては、天然雲母、合成雲母、ガラス、アルミナから選ば

れる芯物質の表面を金属酸化物で被覆したものを例示でき、可視光線の選択的干渉作用により生じる虹彩効果、透過効果と、光変色層の可視光線の反射効果の相乗作用により、金属光沢調の色彩変化を視覚させることができる。

前記光遮蔽性顔料を適用した系にあっては、光吸収（或いは光反射）機能と光透過機能の両面性を兼ね備えており、紫外線や可視光線の少なくとも一部を吸収或いは反射し、更に可視光線も視覚を妨げない程度の適量を透過させることができ、光変色層の色彩変化を透視させることができる。

ここで、前記光遮蔽性顔料を含む層の上層又は下層には、紫外線吸収剤を含む層を積層状に配置することができる。更には、光遮蔽性顔料に紫外線吸収剤を適宜の割合で配合して、共存層を形成させることができる。

### 【0030】

前記色彩変換手段は、光変色層を備えた玩具要素に接触乃至非接触状に配置される。具体的には、縦断面説明図に示す如く、玩具要素に全面を接触させた状態（図2）、一部を接触状態（図3）、全体が非接触状態（図4）、型抜き像の形成箇所を除き接触状態（図5）、玩具要素の周囲を非接触状態に覆った系（図6）等を例示できる。

### 【0031】

#### 【発明の実施の形態】

特定の光変色層を設けた玩具要素と、特定の色彩変換手段とを備え、前記両者を特定に配置して発色状態と消色状態を互变的に現出させ、記憶保持させる構成が有効であり、本発明玩具は下記の実施例に限らない。

### 【0032】

#### 【実施例】

### 【0033】

#### 実施例1

#### 玩具要素の作製

ピンク色のポリエステルトリコット生地表面に、無色から青色に可逆的に色変化するジアリールエテン系フォトクロミック化合物A（1，2-ビス（2，4-ジメチル-5-フェニル-3-チエニル）-3，3，4，4，5，5-ヘキサフ

（オシクロペンテン）を含むスクリーン印刷インキを用いて複数のハート柄（元変色層）をスクリーン印刷した後、裁断、縫製してワンピース形態の人形用衣装（玩具要素）を作製した。

#### 【0034】

##### 色彩変換手段の作製

これとは別に、無色透明の紫外線吸収能を有する軟質ポリ塩化ビニル製フィルムを用いて人形用コート（色彩変換手段）を作製した。

#### 【0035】

##### 互变的色彩記憶性光変色性玩具の作製

前記人形用衣装を人形に装着させると共に、人形用コートを組み合わせて互变的色彩記憶性光変色性玩具を得た。

前記人形は、ワンピース上を覆うように人形用コートを装着した状態では、コートを透してピンク色のワンピースが視覚されるが、コートを脱がせて太陽光を照射すると、太陽光中に含まれる紫外光によってワンピースに紫色のハート柄が現出し、前記ハート柄は屋外、室内、暗所のいずれの場所で放置しても消色することなく、その状態を維持していた。

次に、前記ハート柄が現出した状態の人形にコートを衣装の上から着せて太陽光を照射すると、太陽光に含まれる紫外光はコートにより遮断され、それ以外の光（可視光）がハート柄に照射されるため、紫色のハート柄が消色して衣装は元のピンク色に戻り、室内ではこの状態を維持した。また、コートを着せた状態では屋外で放置してもこの状態を維持することができた。

前記操作を繰り返すことによって人形用衣装は無地とハート柄の互变的色彩記憶性を有し、繰り返し何度も遊戯することができた。

#### 【0036】

##### 実施例 2

##### 玩具要素の作製

肌色のポリ塩化ビニル樹脂製人形の全身に、無色から青色に可逆的に色変化するジアリールエテン系フォトクロミック化合物 A（1，2-ビス（2，4-ジメチル-5-フェニル-3-チエニル）-3，3，4，4，5，5-ヘキサフルオ

ロシクロペンテン) と、無色からオレンジ色に可逆的に色変化するジアリールエテン系フォトクロミック化合物 B (1-(2-フェニル-5-メチル-4-チアゾイル)-2-(3-メチル-2-チエニル)-3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテン) を 1:3 の比率で混合し、公知の界面重合法によりエポキシ樹脂膜で内包されたマイクロカプセル顔料を含む塗料を用いて、スプレー塗装を施して光変色層を設け、人形(玩具要素)を作製した。

#### 【0037】

##### 色彩変換手段の作製

これとは別に、紫外線吸収剤を含む水溶性ジェル(色彩変換手段)を作製した。

。

#### 【0038】

##### 互变的色彩記憶性光変色性玩具の作製

前記人形と水溶性ジェルを組み合わせることで互变的色彩記憶性光変色性玩具を得た。

。

前記人形に太陽光を照射すると、太陽光中に含まれる紫外光によって光変色層が発色して肌色から茶色に変化して日焼けをしたように視覚され、この状態は屋外、室内、暗所のいずれの場所で放置しても変色することなく、その状態を維持していた。

次に、人形の表面に前記水溶性ジェルを塗布し、太陽光を照射すると、太陽光に含まれる紫外光はジェルより遮断され、それ以外の光(可視光)が光変色層に照射されるため、該光変色層は徐々に消色して元の肌色の人形に戻り、前記水溶性ジェルがあたかも日焼け治療ジェルのように機能した。

また、前記人形に付着したジェルを水で洗い落とすと、室内では通常の肌色の状態を維持した。

更に、肌色を呈する人形に、前記水溶性ジェルを部分的に塗布して太陽光を照射すると、ジェルを塗布した部分のみ肌色を呈し、塗布していない部分は茶色になり、前記水溶性ジェルをあたかも日焼け止めジェルのように機能させることもできる。

前記操作を繰り返すことによって人形は肌色と茶色の日焼けした状態の互变的

色彩記憶性を有し、繰り返し何度も遊戯することができた。

### 【0039】

#### 実施例 3

##### 色彩変換手段の作製

透明ポリエステル製粘着シート表面に、紫外線吸収剤を含有する油性系スクリーンインキで「I LOVE YOU」の文字をスクリーン印刷してシール（色彩変換手段）を作製した。

### 【0040】

##### 互变的色彩記憶性光変色性玩具の作製

実施例 2 の人形と水溶性ジェル、及び、前記シールを組み合わせることで互变的色彩記憶性光変色性玩具を得た。

前記人形にシールを貼って太陽光を照射すると、シールに設けた文字の下層に位置する光変色層は発色せず、それ以外の部分は発色するため、茶色地に肌色の「I LOVE YOU」の抜き文字が現出し、前記文字は室内、暗所のいずれの場所で放置しても変色することなく、その状態を維持していた。

次に、シールを剥離して全身に水溶性ジェルを塗布して太陽光を照射すると元の肌色に戻り、ジェルを水で洗い落とした後は、室内でその状態を維持した。

前記操作を繰り返すことによって、人形は肌色と抜き文字を有する日焼けした状態の互变的色彩記憶性を有し、繰り返し何度も遊戯することができた。

### 【0041】

#### 実施例 4

##### 玩具要素の作製

ポリ塩化ビニル樹脂製人形の顔に、無色からピンク色に可逆的に色変化する

ジアリールエテン系フォトクロミック化合物 C（1，2-ビス（5-メチル-2-フェニル-4-チアゾイル）-3，3，4，4，5，5-ヘキサフルオロシクロペンテン）を公知の界面重合法によりエポキシ樹脂膜で内包されたマイクロカプセル顔料を含む塗料、及び、無色 $\leftrightarrow$ 緑色に可逆的に色変化するジアリールエテン系フォトクロミック化合物 D（1，2-ビス（2-メチル-6-ニトロ-3-ベンゾチエニル）-3，3，4，4，5，5-ヘキサフルオロシクロペンテ

ン) を公知の界面重合法によりエポキシ樹脂膜で内包されたマイクロカプセル顔料を含む塗料を用いて、瞼、頬、唇、額にスプレー塗装して光変色層を設け、人形(玩具要素)を得た。

#### 【0042】

##### 色彩変換手段の作製

これとは別に、無色透明の紫外線吸収能を有する軟質ポリ塩化ビニル製フィルムを用いてお面(色彩変換手段)を作製した。

#### 【0043】

##### 互变的色彩記憶性光変色性玩具の作製

前記人形とお面を組み合わせる互变的色彩記憶性光変色性玩具を得た。

前記人形に太陽光を照射すると、太陽光中に含まれる紫外光によって光変色層がピンク色と緑色に発色して顔面にカーニバル用の化粧をしたように視覚され、この状態は屋外、室内、暗所のいずれの場所で放置しても変色することなく、その状態を維持していた。

前記人形にお面を装着して太陽光を照射すると、太陽光に含まれる紫外光はお面により遮断され、それ以外の光(可視光)が光変色層に照射されるため、該光変色層は徐々に消色して元の顔に戻り、完全に戻った後は、室内でその状態を維持していた。

前記操作を繰り返すことによって、人形の顔は通常の顔とカーニバル用化粧の顔と互变的色彩記憶性を有し、繰り返し何度も遊戯することができた。

#### 【0044】

##### 実施例 5

##### 玩具要素の作製

無色からピンク色に可逆的に色変化するジアリールエテン系フォトクロミック化合物 C (1, 2-ビス(5-メチル-2-フェニル-4-チアゾイル)-3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテン) を公知の界面重合法によりエポキシ樹脂膜で内包されたマイクロカプセル顔料を含むブロンド色のナイロン製フィラメント(光変色層)を人形の頭に植毛して人形(玩具要素)を作製した。

## 【0045】

## 色彩変換手段の作製

紫外線吸収能を有する無色透明のポリエステルフィルムに星型の孔を開けたステンシルシート、及び、紫外線吸収能を有する無色透明の軟質ポリ塩化ビニル製フィルムでヘアー全体を覆うフードを作製し、色彩変換手段とした。

## 【0046】

## 互变的色彩記憶性光変色性玩具の作製

前記人形と、ステンシルシート及びフードを組み合わせて互变的色彩記憶性光変色性玩具を得た。

前記人形のヘアーは室内ではブロンドであるが、前記ステンシルシートをヘアー上に配置した後、太陽光を照射すると、シートの孔を設けた部分は太陽光中に含まれる紫外光によってヘアーがブロンドからピンク色に変色し、シートを配置した部分は紫外光が遮断されるためヘアーは変色しないため、ブロンド地にピンク色の星型の像が形成された人形のヘアーが視覚される。この状態は室内、暗所のいずれの場所で放置しても変色することなく、その状態を維持していた。

次に、前記フードをヘアー全体を覆うようにして頭部に被せた後、太陽光を照射すると、ヘアーのピンク色に発色した部分は、太陽光に含まれる紫外光はフードにより遮断され、それ以外の光（可視光）が照射されるため、徐々に消色してブロンドに戻り、完全に戻った後は、室内でその状態を維持していた。

前記操作を繰り返すことによって、人形のヘアーは通常のブロンドとブロンドにピンク色の星形パターンと互变的色彩記憶性を有し、繰り返し何度も遊戯することができた。

## 【0047】

## 実施例 6

## 玩具要素の作製

肌色のABS樹脂製の兵士を模した人形の全身に、無色から赤色に可逆的に色変化するジアリールエテン系フォトクロミック化合物E（1，2-ビス（2，5-ジメチル-3-チエニル）-3，3，4，4，5，5-ヘキサフルオロシクロペンテン）を公知の界面重合法によりエポキシ樹脂膜で内包されたマイクロカプ

セル顔料を含む塗料を用いてスプレー塗装して光変色層を設け、人形（玩具要素）を得た。

#### 【0048】

##### 色彩変換手段の作製

無色透明で紫外線吸収能を持つアクリル樹脂製の円筒形チャンバー（色彩変換手段）を作製した。

#### 【0049】

##### 互变的色彩記憶性光変色性玩具の作製

前記人形と、チャンバーを組み合わせることで互变的色彩記憶性光変色性玩具を得た。

前記人形の顔や胴体に武器の外装を模したプラスチック製本体内部に紫外線ランプと電源を組み込み、スイッチの押圧により先端部から紫外線を照射できる武器の紫外線を照射すると、照射箇所は紫外光によって光変色層が無色から赤色に変色するため、あたかも照射部分が傷を負ったような状態となり、この状態は室内、暗所のいずれの場所で放置しても変色することなく、その状態を維持していた。

次に、前記チャンバーに人形を収容した後、太陽光を照射すると、人形の赤色に発色した部分は、太陽光に含まれる紫外光はチャンバーにより遮断され、それ以外の光（可視光）が照射されるため、徐々に消色して肌色に戻り、この状態は、室内、暗所のいずれの場所で放置しても変色することなく、その状態を維持していた。

前記操作を繰り返すことによって、人形は肌色の健康な状態と赤色の火傷を負った状態の互变的色彩記憶性を有し、繰り返し何度も遊戯することができた。

#### 【0050】

##### 実施例 7

##### 玩具要素の作製

白色のABS樹脂製ミニチュアカー表面に、無色からピンク色に可逆的に色変化するジアリールエテン系フォトクロミック化合物C（1, 2-ビス（5-メチル-2-フェニル-4-チアゾイル）-3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオ



ロシクロペンテン) を公知の界面重合法によりエポキシ樹脂膜で内包されたマイクロカプセル顔料及び一般色黄色を含む塗料(黄色から赤色に可逆的に色変化する)を用いて、スプレー塗装して光変色層を設け、ミニチュアカー(玩具要素)を得た。

### 【0051】

#### 色彩変換手段の作製

紫外線吸収剤を溶解させた油性スクリーンインキを用いて、無色透明のポリエステルフィルム上に、番号、炎、ドクロのネガデザインをスクリーン印刷した透明性シート(色彩変換手段)、及び、無色透明で紫外線吸収能を有するアクリル樹脂により成形した車庫形態の収容体(色彩変換手段)を作製した。

### 【0052】

#### 互变的色彩記憶性光変色性玩具の作製

前記ミニチュアカーと透明性シートを組み合わせることで互变的色彩記憶性光変色性玩具を得た。

前記ミニチュアカーは室内では黄色であるが、前記透明性シートのボディー上に配置して太陽光を照射すると、シートに印刷した部分は紫外光が遮断されるため変色せず、印刷していない部分は太陽光中に含まれる紫外光によって光変色層が赤色に変色するため、黄色地に赤色の番号、炎、ドクロのデザインが現出し、この状態は室内、暗所のいずれの場所で放置しても変色することなく、その状態を維持していた。

次に、前記収容体に前記ミニチュアカーを収容し、太陽光を照射すると、太陽光に含まれる紫外光は収容体により遮断され、それ以外の光(可視光)が照射されるため、赤色のデザインは徐々に変色して黄色に戻り、この状態は、室内、暗所のいずれの場所で放置しても変色することなく、その状態を維持していた。

また、収容体に内蔵した状態では屋外で放置してもこの状態を維持することができた。

前記操作を繰り返すことによって、ミニチュアカーは黄色の状態と黄色地に赤色のデザインが現われた状態の互变的色彩記憶性を有し、繰り返し何度も遊戯することができた。

## 【0053】

## 実施例 8

## 互变的色彩記憶性光変色性玩具の作製

コート紙上に、リンゴの絵柄、及び、「りんご」の文字を非変色性インキを用いて印刷し、前記「りんご」の文字と隣接した個所に、無色から青色に可逆的に色変化するジアリールエテン系フォトクロミック化合物 A (1, 2-ビス (2, 4-ジメチル-5-フェニル-3-チエニル) -3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテン) を含むスクリーン印刷インキを用いて「APPLE」の文字 (光変色層) をスクリーン印刷して教習具 (玩具要素) を作製した。

前記「APPLE」の文字の近傍に、紫外線吸収能を有する無色透明のポリエステルフィルムを長方形に裁断したシート (色彩変換手段) を用いて、該シートの一辺をコート紙に固定し、固定部を支点にしてシートを反転させることにより「APPLE」の文字をシートにより被覆したり、或いは、被覆しない構成とした互变的色彩記憶性光変色性教習玩具を得た。

## 【0054】

前記教習具の「APPLE」の文字は、シートが上面に配置された状態では視覚されないが、シートをめくって太陽光を照射すると、太陽光中に含まれる紫外光によって光変色層が青色に変色するため、「APPLE」の文字が現出し、この状態は屋外、室内、暗所のいずれの場所で放置しても変色することなく、その状態を維持していた。

次にシートを再び「APPLE」の文字上に配置して太陽光を照射すると、太陽光に含まれる紫外光はシートにより遮断され、それ以外の光 (可視光) が照射されるため、「APPLE」の文字は徐々に消色して視覚されなくなり、この状態は、屋外、室内、暗所のいずれの場所で放置しても変色することなく、その状態を維持していた。

前記操作を繰り返すことによって、「APPLE」文字が視覚される状態と視覚されない状態の互变的色彩記憶性を有し、繰り返し何度も遊戯することができた。

## 【0055】

## 実施例 9

### 玩具要素の作製

ピンク色のポリ塩化ビニル樹脂により成形したクマ形態の成形物表面に、無色から青色に可逆的に色変化するジアリールエテン系フォトクロミック化合物 A (1, 2-ビス (2, 4-ジメチル-5-フェニル-3-チエニル) -3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテン) を公知の界面重合法によりエポキシ樹脂膜で内包されたマイクロカプセル顔料、及び、蛍光ピンク顔料を含む塗料を用いてスプレー塗装して光変色層を設け、立体物 (玩具要素) を作製した。

### 【0056】

### 色彩変換手段の作製

紫外線吸収剤を含む水溶性インキを吸蔵体に含浸させ、前記吸蔵体を軸筒内に収容したマーキングペン (色彩変換手段)、及び、紫外線吸収能を有する無色透明のアクリル樹脂製ケース (色彩変換手段) を作製した。

### 【0057】

### 互变的色彩記憶性光変色性玩具の作製

前記立体物とマーキングペンを組み合わせて互变的色彩記憶性光変色性玩具を得た。

前記立体物にマーキングペンを用いて所望の図柄を形成した後、太陽光を照射すると、図柄を形成した部分は紫外光が遮断されるため変色せず、それ以外の部分は太陽光中に含まれる紫外光によって紫色に変色するため、紫色地にピンク色の図柄が現出し、この状態は室内、暗所のいずれの場所で放置しても変色することなく、その状態を維持していた。

次に、図柄部分の筆跡を水で洗い落とし、ケース内に立体物を収容して太陽光を照射すると、太陽光に含まれる紫外光はシートにより遮断され、それ以外の光 (可視光) が照射されるため、発色部分は徐々に消色してピンク色に戻り、室内、暗所のいずれの場所で放置しても発色することなく、その状態を維持していた。また、ケースに収容した状態では屋外で放置してもこの状態を維持することができた。

前記操作を繰り返すことによって、立体物はピンク色の状態と紫色地に所望の

図柄を形成した状態の互变的色彩記憶性を有し、繰り返し何度も遊戯することができた。

### 【0058】

#### 実施例 10

#### 玩具要素の作製

無色からピンク色に可逆的に色変化するジアリールエテン系フォトクロミック化合物 C (1, 2-ビス (5-メチル-2-フェニル-4-チアゾイル) -3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテン) を公知の界面重合法によりエポキシ樹脂膜で内包されたマイクロカプセル顔料を含むポリアクリロニトリル製ファイバーを調製し、スライバー化して、ハイパイル編み機によりパイル長 15 mm のハイパイル生地を作製し、縫製して犬形態のぬいぐるみ (玩具要素) を作製した。

### 【0059】

#### 色彩変換手段の作製

紫外線吸収能を有する無色透明のアクリル樹脂を用いて、ドッグハウス (色彩変換手段) を作製した。

### 【0060】

#### 互变的色彩記憶性光変色性玩具の作製

前記ぬいぐるみとドッグハウスを組み合わせることで互变的色彩記憶性光変色性玩具を得た。

前記ぬいぐるみは室内では白色であるが、太陽光を照射すると、太陽光中に含まれる紫外光によってピンク色に変色し、屋外、室内、暗所のいずれの場所で放置しても消色することなく、その状態を維持していた。

次に、ドッグハウス内に前記ピンク色の犬のぬいぐるみを収容し、太陽光を照射すると太陽光に含まれる紫外光はドッグハウスにより遮断され、それ以外の光 (可視光) がぬいぐるみに照射されるため、消色してぬいぐるみは元の白色に戻り、室内ではこの状態を維持した。また、ドッグハウスに収容した状態では屋外で放置してもこの状態を維持することができた。

前記操作を繰り返すことによって、ぬいぐるみは白色とピンク色の互变的色彩

記憶性を有し、繰り返し何度も遊戯することができた。

### 【0061】

#### 実施例 11

##### 玩具要素の作製

淡青色のモダアクリル繊維（パイル長 10 mm）で構成されたブラッシュを裁断、縫製して得られるねこ形態のぬいぐるみに、無色からピンク色に可逆的に色変化するジアリールエテン系フォトクロミック化合物 C（1, 2-ビス（5-メチル-2-フェニル-4-チアゾイル）-3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテン）を公知の界面重合法によりエポキシ樹脂膜で内包されたマイクロカプセル顔料を含む水系スプレー塗料にて水玉模様をスプレー塗装して光変色層を設け、乾燥、ブラッシングしてぬいぐるみ（玩具要素）を得た。

### 【0062】

##### 色彩変換手段の作製

紫外線吸収能を有する無色透明の軟質ポリ塩化ビニル樹脂を用いて、ねこ専用のコート（色彩変換手段）を作製した。

### 【0063】

##### 互变的色彩記憶性光変色性玩具の作製

前記ぬいぐるみとコートを組み合わせて互变的色彩記憶性光変色性玩具を得た。

前記ぬいぐるみは室内では全体が淡青色であるが、太陽光を照射すると、太陽光中に含まれる紫外光によって紫色の水玉模様が現出し、前記水玉模様は屋外、室内、暗所のいずれの場所で放置しても消色することなく、その状態を維持していた。

次に、水玉模様が現出した状態のぬいぐるみにコートを着せて太陽光を照射すると、太陽光に含まれる紫外光はコートにより遮断され、それ以外の光（可視光）が水玉模様照射されるため、紫色の水玉模様が消色してぬいぐるみは元の淡青色に戻り、室内ではこの状態を維持した。また、コートを着せた状態では屋外で放置してもこの状態を維持することができた。

前記操作を繰り返すことによって、ぬいぐるみは無地と水玉模様の互变的色彩

記憶性を有し、繰り返し何度も遊戯することができた。

#### 【0064】

##### 実施例 12

##### 互变的色彩記憶性光変色性玩具の作製

30cm×40cmの白色基紙上の全面に、黄色インキ、マゼンタ色インキ、シアン色インキ、黒色インキを用いて、雪山と枯れ草の草原の絵をプロセス印刷して非変色層を設けた。

前記非変色層上に、無色からピンク色に可逆的に色変化するジアリールエテン系フォトクロミック化合物C（1，2-ビス（5-メチル-2-フェニル-4-チアゾイル）-3，3，4，4，5，5-ヘキサフルオロシクロペンテン）を公知の界面重合法によりエポキシ樹脂膜で内包されたマイクロカプセル顔料を含むスクリーン印刷インキ、無色から緑色に可逆的に色変化するジアリールエテン系フォトクロミック化合物D（1，2-ビス（2-メチル-6-ニトロ-3-ベンゾチエニル）-3，3，4，4，5，5-ヘキサフルオロシクロペンテン）を公知の界面重合法によりエポキシ樹脂膜で内包されたマイクロカプセル顔料を含むスクリーン印刷インキ、及び、無色からオレンジ色に可逆的に色変化するジアリールエテン系フォトクロミック化合物B（1-（2-フェニル-5-メチル-4-チアゾイル）-2-（3-メチル-2-チエニル）-3，3，4，4，5，5-ヘキサフルオロシクロペンテン）を公知の界面重合法によりエポキシ樹脂膜で内包されたマイクロカプセル顔料を含むスクリーン印刷インキを用いて、雪山の個所には木の葉、草原の個所にはピンク色及びオレンジ色の花と緑色の茎・葉による花畑（光変色層）をスクリーン印刷して光変色性層を設けた。

前記非変色層及び光変色層を設けた基紙を複数のパズル片に裁断して互变的色彩記憶性ジグソーパズル（玩具要素）を作製した。

#### 【0065】

##### 色彩変換手段の作製

これとは別に、無色透明の紫外線吸収能を有するポリエステルフィルムをジグソーパズルの大きさよりやや大きめの長方形に裁断したシート（色彩変換手段）を作製した。

## 【0066】

互变的色彩記憶性層玩具の作製

前記ジグソーパズルとシートを組み合わせることで互变的色彩記憶性光変色性玩具を得た。

## 【0067】

前記パズルは、そのままの状態ではパズルを完成させた場合、雪山と枯れ草の草原の絵が視認されるが、太陽光を照射すると、太陽光中に含まれる紫外光によって光変色層がピンク色、オレンジ色、緑色に変色するため、雪山には緑色の葉が、枯れ草の草原には、ピンク色及びオレンジ色の花及び緑色の葉・茎の花畑の絵が現出し、この状態は屋外、室内、暗所のいずれの場所で放置しても変色することなく、その状態を維持していた。

次に前記シートをジグソーパズル上に配置して太陽光を照射すると、太陽光に含まれる紫外光はシートにより遮断され、それ以外の光（可視光線）が照射されるため、葉、花畑の花・葉・茎の絵が徐々に消色して視覚されなくなり、この状態は、屋外、室内、暗所のいずれの場所で放置しても変色することなく、その状態を維持していた。

前記操作を繰り返すことによって、葉の生い茂った山とカラフルな花畑の絵が視覚される状態と雪山と枯れ草の草原の状態の互变的色彩記憶性を有し、繰り返し何度も遊戯することができた。

## 【0068】

## 実施例 13

実施例 7 の色彩変換手段に用いた紫外線吸収剤を、天然雲母の表面を酸化チタンで被覆したパール顔料と称される金属光沢顔料（商品名：Iriodin 219、メルクジャパン社製）に代えた以外は、実施例 7 と同様の方法によりシート状の色彩変換手段を作成し、実施例 7 の玩具要素と組合わせて、互変色彩記憶性光変色性玩具を構成した。

前記玩具要素（ミニチュアカー）は室内では黄色であるが、前記透明性シートのボディに配置して太陽光を照射すると、シートに印刷した部分は紫外光が遮断されるため変色せず、印刷していない部分は太陽光中に含まれる紫外光によ

って光変色層が赤色に変色するため、黄色地に赤色の番号、炎、ドクロのデザインが現出し、この状態は室内、暗所のいずれの場所で放置しても変色することなく、その状態を維持していた。

次に、前記収容体に前記ミニチュアカーを収容し、太陽光を照射すると、太陽光に含まれる紫外光は収容体により遮断され、それ以外の光（可視光）が照射されるため、赤色のデザインは徐々に変色して黄色に戻り、この状態は、室内、暗所のいずれの場所で放置しても変色することなく、その状態を維持していた。

また、収容体に内蔵した状態では屋外で放置してもこの状態を維持することができた。

前記操作を繰り返すことによって、ミニチュアカーは黄色の状態と黄色地に赤色のデザインが現われた状態の互变的色彩記憶性を有し、繰り返し何度も遊戯することができた。

#### 【0069】

#### 【発明の効果】

従来の光変色性玩具は、太陽光の照射により変色し、太陽光の当たらない場所に放置すると、自然に可逆的に元の色に戻る特性を備えているのに対して、本発明の方法により形成される光変色玩具は、特定のフォトクロミック化合物を光変色材料として適用すると共に、特定の色彩変換手段を特定に配置して、前記フォトクロミック化合物の特性を玩具用途として効果的に発現させ、発色状態と消色状態を互变的に記憶保持させる機能を発現させる特性を有し、玩具性及び玩具としての多様な応用展開性を備えている。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【図1】

本発明の互变的色彩記憶性光変色性玩具（人形玩具）の、色彩変換手段（コート）の装着時における消色状態（A）と、前記色彩変換手段（コート）の非装着時における発色状態（B）の各色彩記憶状態を示し、前記両状態〔（A）、（B）〕が、互变的に記憶保持された状態の説明図である。

#### 【図2】

本発明の互变的色彩記憶性光変色性玩具の一実施形態の縦断面説明図である。



**【図 3】**

本発明の互变的色彩記憶性光変色性玩具の他の実施形態の縦断面説明図である

。

**【図 4】**

本発明の互变的色彩記憶性光変色性玩具の他の実施形態の縦断面説明図である

。

**【図 5】**

本発明の互变的色彩記憶性光変色性玩具の一実施形態の縦断面説明図である。

**【図 6】**

本発明の互变的色彩記憶性光変色性玩具の他の実施形態の縦断面説明図である

。

**【図 7】**

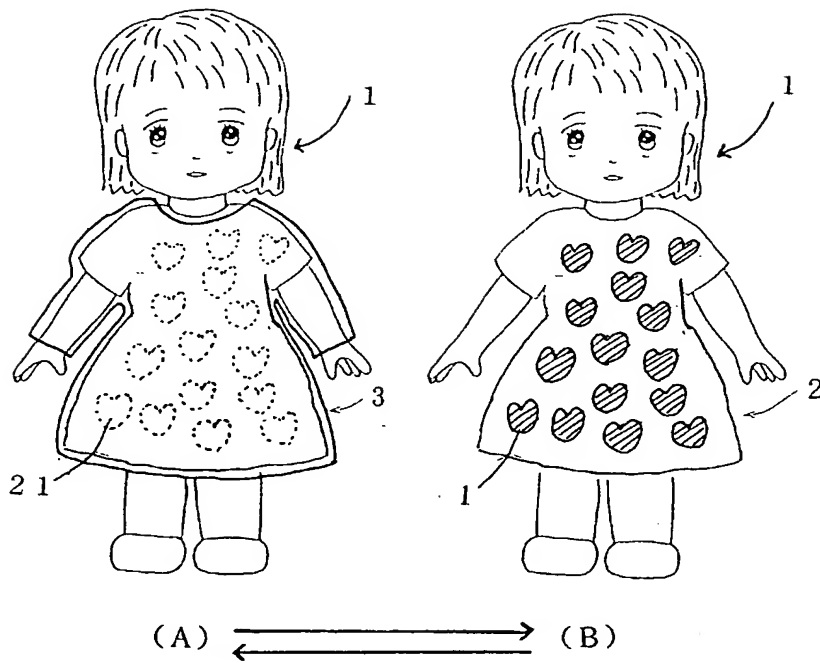
紫外線照射具により照射される紫外線によって発色状態に変位させた互变的色彩記憶性光変色性玩具の縦断面説明図である。

**【符号の説明】**

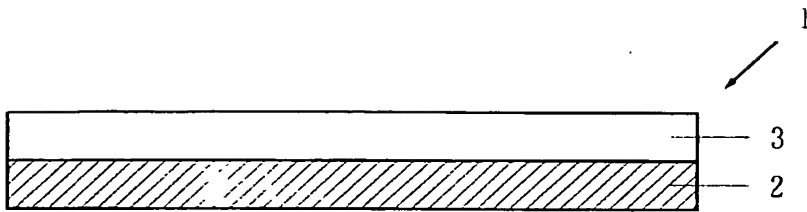
- 1 互变的色彩記憶性光変色性玩具
- 2 玩具要素（光変色層が設けられている）
- 3 色彩変換手段
- 4 紫外線照射具

【書類名】 図 面

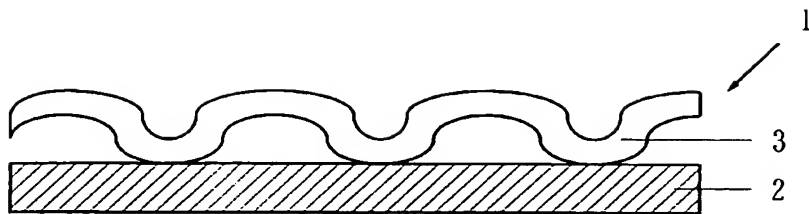
【図 1】



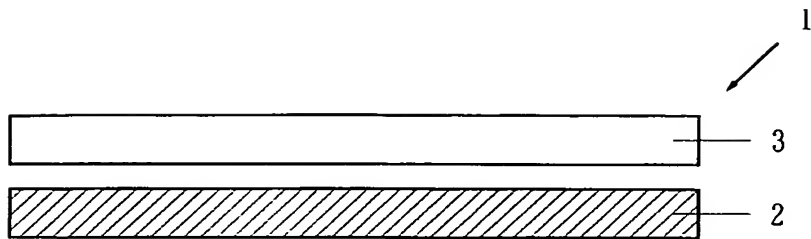
【図 2】



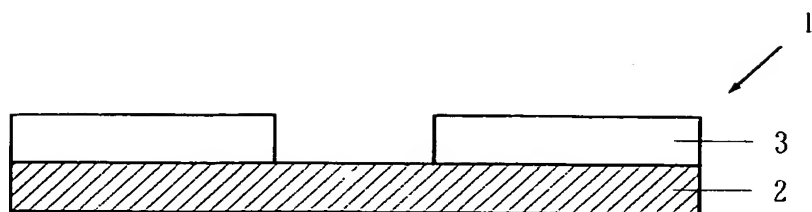
【図 3】



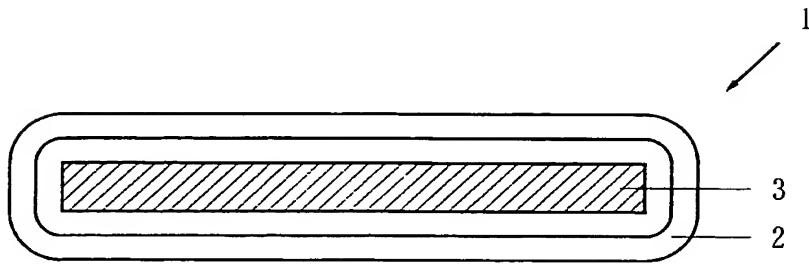
【図 4】



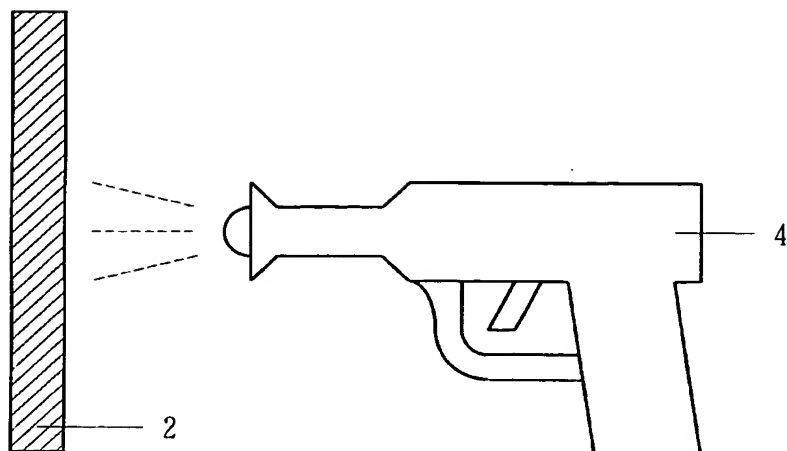
【図 5】



【図 6】



【図 7】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 光変色玩具において、玩具性及び多様な応用展開性を備えた、発色状態と消色状態を互变的に記憶保持させる方法、及び前記方法を利用した互变的色彩記憶玩具を提供する。

【解決手段】 光メモリー機能（色彩記憶性光変色性）を有するフォトクロミック化合物を含み、紫外線又は紫外線を含む太陽光の照射により発色して、発色状態を維持し、可視光の照射により、消色して消色状態に変位する光変色層を設けた玩具要素と、紫外線吸収剤及び／又は、少なくとも紫外線を遮蔽する光遮蔽性顔料を含み、太陽光の紫外線をカットし、可視光の照射により前記発色状態にあるフォトクロミック化合物を消色させ、消色状態に変位させて維持する色彩変換手段とを備えてなり、前記色彩変換手段を前記光変色層に接触乃至非接触状態に配置して、発色状態と消色状態を互变的に記憶保持させる機能を発現させる。

【選択図】 図 1

【書類名】 手続補正書  
【提出日】 平成15年 8月 8日  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿  
【事件の表示】  
【出願番号】 特願2002-315532  
【補正をする者】  
【識別番号】 000111890  
【住所又は居所】 愛知県名古屋市昭和区緑町 3 丁目 1 7 番地  
【氏名又は名称】 パイロットインキ株式会社  
【代表者】 中筋 憲一  
【手続補正1】  
【補正対象書類名】 特許願  
【補正対象項目名】 発明者  
【補正方法】 変更  
【補正の内容】  
【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県名古屋市昭和区緑町 3 丁目 1 7 番地 パイロットインキ株式会社内  
【氏名】 柴橋 裕  
【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県名古屋市昭和区緑町 3 丁目 1 7 番地 パイロットインキ株式会社内  
【氏名】 安田 満行  
【発明者】  
【住所又は居所】 福岡県福岡市早良区室見 4 丁目 2 4 番 2 5 - 7 0 6 号  
【氏名】 入江 正浩

特願 2 0 0 2 - 3 1 5 5 3 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 1 1 8 9 0 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県名古屋市昭和区緑町 3 - 1 7

氏 名

パイロットインキ株式会社